



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 10 442 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 10 442.8
⑳ Anmeldetag: 13. 3. 97
㉓ Offenlegungstag: 17. 9. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 25/10
C 08 L 53/02
C 08 J 9/00
C 08 J 9/18
B 29 C 47/00
F 16 L 59/00
E 04 B 1/74
// B65D 81/107

DE 197 10 442 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Glück, Guiscard, Dr., 55129 Mainz, DE; Hahn, Klaus,
Dr., 67281 Kirchheim, DE; Henn, Rolf, Dr., 68723
Oftersheim, DE; Waßmer, Karl-Heinz, Dr., 67112
Mutterstadt, DE; Loth, Wolfgang, Dr., 67098 Bad
Dürkheim, DE; Knoll, Konrad, Dr., 67069
Ludwigshafen, DE; Holoch, Jan, Dr., 69181 Leimen,
DE; Geiger, Thomas, 67354 Römerberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Expandierbare Styrolpolymerisate
- ⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind expandierbare Styrolpolymerisate für elastische Polystyrolschäume, enthaltend
- a) eine Polymermatrix aus 70 bis 95 Gew.-% Polystyrol oder eines Styrolcopolymerisates mit höchstens 50% einpolymerisierten Comonomeren und
 - 5 bis 30 Gew.-% eines Block-Copolymeren,
 - b) 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Summe aus a), b) und c), eines niedrigsiedenden Treibmittels, sowie gegebenenfalls
 - c) übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen, wobei das Blockcopolymer die Struktur S-B/S(-S)_n aufweist, in der S einen Polystyrolblock, B/S einen Butadien/Styrol-Copolymerblock mit statischer Verteilung des Monomeren und n entweder 0 oder 1 bedeutet.

DE 197 10 442 A 1

Die Erfindung betrifft expandierbare Styrolpolymerisate, die zur Herstellung von elastischen Schaumstoffen geeignet sind.

Schaumstoffe auf Basis von expandierbaren Polystyrolpartikeln haben als wärmedämm- und Verpackungsmaterial eine große technische Bedeutung erlangt. Sie werden großtechnisch dadurch hergestellt, daß man zunächst durch Suspensionspolymerisation von Styrol in Gegenwart eines Treibmittels expandierbare Styrolpolymerisate herstellt, diese durch Erhitzen zu Schaumstoffpartikeln aufschäumt und anschließend in Formen zu Schaumstoffblöcken oder zu Formteilen verschweißt.

Polystyrolschaumstoffe sind harte Schaumstoffe. Ihre geringe Elastizität ist für viele Anwendungen, beispielsweise auf dem Verpackungsgebiet, nachteilig, da der Schutz des verpackten Gutes gegen Schlag- und Stoßbeanspruchung nur unzureichend möglich ist und die als Verpackungsmittel verwendeten Schaumstoffformteile bereits bei geringer Deformation brechen.

Es gab daher in der Vergangenheit bereits Versuche, die Elastizität von Polystyrolschaumstoffen zu erhöhen.

In WO 94/25516 sind elastische Schaumstoffe beschrieben, die hergestellt werden aus einer treibmittelhaltigen Polymermatrix, bestehend aus einer kontinuierlichen Polystyrolphase und darin eingelagerten Butadienpolymer-Partikeln. Zur Herstellung der Polymermatrix wird vorzugsweise Styrol in Gegenwart des Butadienpolymeren polymerisiert, in einer weniger bevorzugten Ausführungsform können Polystyrol und Butadienpolymer auch mechanisch miteinander vermischt werden. Das Butadienpolymer kann u. a. auch ein Butadien-Styrol-Blockcopolymer sein, z. B. ein Zweiblockpolymer der Struktur Polystyrol-Polybutadien.

In EP-A 682 077 sind expandierbare Styrolpolymere für elastische Schaumstoffe beschrieben, enthaltend Polystyrol, Polybutadien und ein Butadien-Styrol-Blockcopolymer. Letzteres kann u. a. auch Bereiche mit statistischer Verteilung der Monomeren enthalten.

Beispielhaft beschrieben ist Cariflex 1101, ein Dreiblockcopolymer der Struktur Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol. Zur Herstellung wird erst Styrol in Gegenwart von Polybutadien polymerisiert, das entstandene Pfropfcopolymer wird dann mit dem Blockcopolymeren mechanisch vermischt.

Es hat sich gezeigt, daß beim mechanischen Vermischen von Polystyrol mit einfachen Zwei- und Dreiblock-Copolymeren auf dem Extruder hohe Scherkräfte aufgewandt werden müssen, um eine ausreichend homogene Verteilung der elastifizierenden Blockcopolymer-Phase in der Polystyrolmatrix zu erreichen. Dies birgt aber die Gefahr der thermischen Schädigung der Polystyrolmatrix in sich.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, expandierbare Styrolpolymerisate für elastische Schaumstoffe bereitzustellen, die durch einfaches mechanisches Vermischen einer Polystyrol-Komponente mit einer elastifizierenden Blockcopolymer-Komponente unter schonenden Bedingungen herstellbar sind.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung eines Blockcopolymeren der Struktur S-B/S-(S)_n, in der S einen Polystyrolblock, B/S einen Butadien/Styrol-Copolymerblock mit statistischer Verteilung der Monomeren und n entweder 0 oder 1 bedeutet, wobei die Blöcke S zusammen 5 bis 40 Vol.-% ausmachen.

Die expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten in der Polymermatrix 70 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 93 Gew.-% Polystyrol oder ein Styrolcopolymerisat mit bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% einpolymer-

risierten Comonomeren. Als Comonomere kommen z. B. in Frage α -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, N-substituierte Methacrylsäureamide, N-Vinylcarbazol und Maleinsäure(anhydrid). Vorteilhaft enthält das Polystyrol eine geringe Menge eines Vernetzers einpolymerisiert, d. h. einer Verbindung mit mehr als einer, vorzugsweise 2 Doppelbindungen, wie Divinylbenzol, Butadien oder Butandiolacrylat. Der Vernetzer wird im allgemeinen in Mengen von 0,005 bis 0,05 mol.-%, bezogen auf Styrol, verwendet. Im Gegensatz zu den unten beschriebenen Blockcopolymeren handelt es sich hierbei um Randomcopolymer.

Zur Erzielung einer besonders hohen Expandierbarkeit ist es zweckmäßig, daß das Styrolpolymerisat ein mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel), gemessen nach der GPC-Methode, zwischen 100 000 und 200 000 aufweist, insbesondere zwischen 130 000 und 180 000. Verbesserte Verarbeitungseigenschaften weist der Schaumstoff dann auf, wenn die hochmolekulare Flanke des nach der GPC-Methode gemessenen Molekulargewichtsteilungskurve so steil ist, daß die Differenz der Mittelwerte ($M_{z+1}-M_z$) weniger als 150 000 beträgt. Die GPC-Methode ist beschrieben in G. Glöckler, Polymercharakterisierung, Chromatographische Methoden Band 17, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1982. Die genannten Mittelwerte sind beschrieben in H. G. Elias, Makromoleküle, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1971, Seiten 52-64.

Styrolpolymerisate, die die obengenannten mittleren Molgewichte aufweisen, können durch Mitverwendung von Reglern bei der Polymerisation erhalten werden. Als Regler verwendet man zweckmäßig 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, einer bromfreien organischen Verbindung mit einer Kettenübertragungskonstante K zwischen 0,1 und 50. Zweckmäßig wird der Regler während der Polymerisation erst bei einem Umsatz von 20 bis 90% zugefügt, um eine steile hochmolekulare Flanke der Molekulargewichtsverteilungskurve zu erzielen.

Ein vorteilhaftes hohes Expansionsvermögen läßt sich auch dadurch erzielen, daß das Polystyrol 0,1 bis 10 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, eines niedermolekularen Styrolpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) zwischen 500 und 5 000 enthält.

Styrolpolymerisate, die 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.-%, einpolymerisiertes Acrylnitril enthalten, führen zu Schaumstoffen, die sich durch weitgehende Schrumpffreiheit auszeichnen. Auch ein Gemisch aus 95 bis 99,5 Gew.-% Polystyrol und 0,5 bis 5 Gew.-% eines styrol-löslichen Styrol-Acrylnitril-Copolymeren zeigt diese Eigenschaften, wenn der Gesamtgehalt an Acrylnitril im Gemisch 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2 Gew.-% beträgt.

Styrolpolymerisate, die 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% einpolymerisierbares Acrylnitril enthalten, führen zu Schaumstoffen mit hoher Ölbeständigkeit. Auch ein Gemisch aus 50 bis 85 Gew.-% Polystyrol und 15 bis 50 Gew.-% eines styrol-löslichen Styrol-Acrylnitril-Copolymeren zeigt diese vorteilhafte Eigenschaft, wenn der Gesamtgehalt an Acrylnitril im Gemisch 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, beträgt. Die Herstellung derartiger Mischungen erfolgt auf einfache Weise dadurch, daß man vor der Polymerisation die vorgesehene Menge des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren in Styrol löst.

Styrolpolymerisate, die 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-% Maleinsäure(anhydrid) als Comonomeres enthalten, führen zu Schaumstoffen, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Vorteilhaft geht man dabei von einem Gemisch aus Polystyrol und einem handelsüblichen Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit

einem Maleinsäureanhydridgehalt von 15 bis 49 Gew.-% aus, das durch Lösen des Copolymeren in Styrol und anschließende Polymerisation leicht hergestellt werden kann.

Geeignete Blockcopolymeren der Struktur SB/S(-S)_n sind in WO 95/35335 beschrieben. Wesentlich ist dabei, daß in dem B/S-Block die Monomeren statistisch verteilt sind. Der Aufbau innerhalb dieses Blocks kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder inhomogen sein. Derartige Blockcopolymeren können hergestellt werden durch anionische Polymerisation der Monomeren in einem unpolaren Lösungsmittel, welches 0,1 bis 5 Gew.-% eines polaren Cosolvens enthält. Einzelheiten über geeignete Initiatoren, Kupplungsmittel, Lösungsmittel, Cosolventien und weitere Bedingungen der mehrstufigen Polymerisation sind in WO 95/35335 ausführlich beschrieben.

Für die mechanischen Eigenschaften ist der Volumenanteil der aus dem B/S-Block bestehenden Weichphase im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Erfindungsgemäß liegt der Volumenanteil der Weichphase bei 60–95, bevorzugt bei 70–90 und besonders bevorzugt bei 80–90 Vol.-%. Die Polystyrolblöcke S bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 5–40, bevorzugt 10–30 und besonders bevorzugt 10–20 Vol.-% ausmacht.

Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskopie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der Polystyrol-Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polybutadienanteils durch Fäll- und Auswiegen bestimmen. Das künftige Phasenverhältnis eines Polymeren läßt sich auch aus den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt. In dem hier betrachteten Bereich entsprechen für Styrol und Butadien die gewichtsprozentualen Anteile in etwa den Volumenprozentanteilen.

Im Sinne der Erfindung eindeutig definiert wird das Blockcopolymeren durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent der aus den B/S-Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an Butadieneinheiten im gesamten Blockcopolymeren, der für die Kombination Styrol/Butadien vorzugsweise zwischen 25 und 70 Gew.-% liegt.

Durch die den statischen Einbau von Styroleinheiten in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Cosolventien während der Polymerisation wird die Glasübergangstemperatur (T_g) beeinflusst. Eine Glasübergangstemperatur zwischen –50 und +25°C, bevorzugt –50 bis +5°C ist typisch.

Das Molekulargewicht des Blocks S liegt dabei i.a. zwischen 1000 bis 200.000, bevorzugt zwischen 3.000 und 80.000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können S-Blöcke unterschiedliche Molmasse haben.

Das Molekulargewicht des Blocks B/S liegt üblicherweise zwischen 2.000 bis 250.000 [g/mol], bevorzugt werden Werte zwischen 5.000 bis 150.000 [g/mol].

Die expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten in homogener Verteilung als Komponente c) 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% eines niedrig siedenden Treibmittels. Die Treibmittel sollen das Polystyrol nicht lösen, aber in Polystyrol löslich sein. Der Siedepunkt soll unter dem Erweichungspunkt des Polystyrols liegen. Geeignete Treibmittel sind beispielsweise Propan, Butan, Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Octan, Dichlordifluormethan, Trifluorchlormethan und 1,1,1-Difluorchlorethan. Vorzugsweise wird Pentan verwendet.

Die expandierbaren Styrolpolymerisate können ferner übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthalten, wie Farbstoffe, Füllstoffe, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Synergisten, Keimbildner, Gleitmittel, Antistatika, beim Verschäumen antiverklebend wirkende Stoffe, Mittel zur Verkürzung der Entformzeit beim Ausschäumen, sowie Ruß

oder Graphit zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe.

Als Zusatzstoffe sind auch Poly-(2,6-dimethyl)-1,4-phenylenether und Poly-1,4-phenylensulfid geeignet. In Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a) bewirken diese Zusätze eine Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit des Schaumstoffs.

Die expandierbaren Styrolpolymerisate liegen im allgemeinen in Form von Partikeln, d. h. in Perlform oder Granulatform vor und haben vorteilhaft einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 6 mm, insbesondere 0,4 bis 3 mm.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate erfolgt vorzugsweise durch mechanisches Vermischen des Polystyrols bzw. Styrolcopolymerisats mit dem Blockcopolymeren in der Schmelze, vorzugsweise auf einem Extruder, und Imprägnieren mit dem Treibmittel. Dabei kann man das Treibmittel bereits auf dem Extruder in die Schmelze einpressen, wobei dann die Stränge extrudiert und anschließend granuliert werden. Bevorzugt wird aber das Treibmittel in einem separaten Schritt in wässriger Suspension in granuliertes Polymergemisch imprägniert.

Dabei wird das Granulat in Wasser, in Gegenwart der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Druckbehälter suspendiert, dieser inertisiert und auf eine Temperatur gebracht, die vorzugsweise knapp oberhalb des Erweichungspunktes des Polymeren liegt.

Bei dieser Temperatur wird das Treibmittel aufgepreßt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wird das imprägnierte Granulat abgetrennt, gereinigt und getrocknet, wobei das Trocknen vorzugsweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, bis etwa 50°C erfolgt, beispielsweise in einem Luftstrom.

Weitere Angaben zu den üblichen Herstellungsverfahren finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 5, Polystyrol, herausgegeben von R. Vieweg und G. Daumiller, Carl-Hauser-Verlag München, 1969.

Für die Herstellung von Schaumstoffen werden die expandierbaren Styrolpolymerisate in bekannter Weise durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb ihres Erweichungspunktes, beispielsweise mit Heißluft oder vorzugsweise mit Dampf, expandiert. Die erhaltenen Schaumstoffpartikel können nach dem Abkühlen und gegebenenfalls einer Zwischenlagerung durch erneutes Erhitzen weiter aufgeschäumt werden. Sie können abschließend in bekannter Weise in nicht gasdicht schließenden Formen zu Formteilen verschweißt werden.

Die erhaltenen Schaumstoffe weisen Dichten von 5 bis 150 g/cm³, insbesondere 10 bis 100 g/cm³, auf.

Die aus den erfindungsgemäßen Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hohe Elastizität aus. So besitzen sie ein Rückstellvermögen, das bis zu 90% bei viermaliger Stauchung, gemessen nach DIN 53 777, beträgt. Damit sind sie herkömmlichen, kautschukfreien Styrolpolymeren deutlich überlegen.

Die vorgeschäumten Perlen sind von einer gleichmäßigen Zellstruktur und verschweißen beim Formprozeß ohne Bildung von Lunkern. Die so hergestellten Formkörper weisen eine ausreichende Wärmeformbeständigkeit auf.

Darüber hinaus besitzen die erfindungsgemäßen Schaumstoffe eine überraschend gute Wärmedämmung, die bis zu 10% besser ist als die konventioneller Polystyrole gleicher Dichte. Die Schäume und Formkörper sind problemlos recycelbar.

Patentansprüche

1. Expandierbare Styrolpolymerisate, enthaltend

DE 197 10 442 A 1
 3
 4
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

- a) eine Polymermatrix aus
70–95 Gew.-% Polystyrol oder eines Styrolcopolymerisats mit bis zu 50% einpolymerisierten Comonomeren und
30–5 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, 5
- b) 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix, eines niedrigsiedenden Treibmittels, sowie gegebenenfalls
- c) übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen, 10

dadurch gekennzeichnet, daß das Blockcopolymer die Struktur $S-B/S(-S)_n$ aufweist, in der S einen Polystyrolblock B/S, einen Butadien/Styrol-Copolymer-Block mit statistischer Verteilung der Monomeren und n entweder 0 oder 1 bedeutet, wobei die Blöcke S zusammen 5 bis 40 Vol.-% ausmachen. 15

2. Expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockcopolymerisat hergestellt wurde durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel, welches 0,1 bis 5 Vol.-% eines polaren Cosolvens enthält. 20

3. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polystyrol bzw. das Styrolcopolymerisat in der Schmelze mit dem Blockcopolymeren 25 vermischt und während oder nach dem Vermischen mit dem Treibmittel imprägniert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vermischen auf einem Extruder vornimmt, das Gemisch auspreßt und granuliert und das Granulat in wäßriger Suspension mit dem Treibmittel 30 imprägniert.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem Extruder die Polymerkomponenten vermischt, das Treibmittel einpreßt, das imprägnierte Polymergemisch in Wasser extrudiert und die Stränge granuliert. 35

6. Elastische Schaumstoffe der Dichte 5 bis 150 g/cm³ auf Basis der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1. 40

45

50

55

60

65